Ueber die

Kaustifikation des Kaliumsulfates.

Von der

Kgl. Technischen Hochschule zu München

zur

Erlangung der Würde eines Doktors
der technischen Wissenschaften
(Doktor-Ingenieurs)

genehmigte Dissertation.

Vorgelegt von

Ignaz Herold aus Bamberg.

Referent: Prof. Dr. Wilhelm Muthmann.
Korreferent: Prof. Dr. Gustav Schultz.

Halle a. S.
Druck von Wilhelm Knapp.
1905.

Ueber die

Kaustifikation des Kaliumsulfates.

Von der

Kgl. Technischen Hochschule zu München

zur

Erlangung der Würde eines Doktors
der technischen Wissenschaften
(Doktor-Ingenieurs)

genehmigte Dissertation.

Vorgelegt von

Ignaz Herold aus Bamberg.

Referent: Prof. Dr. Wilhelm Muthmann.
Korreferent: Prof. Dr. Gustav Schultz.

Halle a. S.
Druck von Wilhelm Knapp.
1905.

Sonderabdruck aus der
Zeitschrift für Elektrochemie",
Jahrgang XI, Heft 27.

Über die Kaustifikation des Kaliumsulfates.

Inhalt: I. Zweck der Arbeit und Geschichtliches. — II. Theorie der Reaktion. — III. Löslichkeiten. — IV. Die Kaustifikation. — V. Multiple Punkte. — VI. Folgerungen. — VII. Zusammenfassung.

I. Zweck der Arbeit und Geschichtliches[1]).

Vorliegende Arbeit bezweckt eine eingehende Untersuchung über den Gleichgewichtszustand zwischen Kaliumsulfat und Calciumhydroxyd; gleichzeitig soll sie Aufschluss geben über die technische Möglichkeit der Gewinnung von kaustischen Alkalien durch direkte Behandlung von Sulfatlösung mit Aetzkalk.

Der Gedanke, aus den billigen Sulfaten der Alkalien direkt durch Behandeln ihrer Lösungen mit den Hydroxyden der alkalischen Erden die kaustischen Alkalien zu erlangen, ist alt.

Auf den Umsatz mit Baryumhydroxyd erhielt bereits Fuller im Jahre 1819 ein englisches Patent; er ging vom natürlichen Baryumkarbonat, dem Witherit, aus, wollte durch Erhitzen die Kohlensäure vertreiben, die dann wieder zum Karbonisieren der Laugen verwendet werden sollte[2]); ähnliche Vorschläge machten Samuel[3]) und Hofacker[4]). Die praktische Verwertung

1) Vergl. hierzu Lunge, Soda-Industrie, Bd. 3, S. 183 (1896).
2) Engl. Patent 4357 (1819).
3) Engl. Patent 7873 (1838).
4) Dinglers Polyt. Journal 169 (1876).

dieses Verfahrens scheitert daran, dass die Regeneration des entstandenen Baryumsulfates bis jetzt technisch unökonomisch ist[1]).

Von der Nötigung der Regeneration frei wäre nun die Kaustifikation mit dem billigen Kalk, und in der Tat liegen eine Reihe von Patenten vor, welche darauf Bezug nehmen.

Schon Delius im Jahre 1789, später Achard, dann Scheele, Klapproth und Göttling wollten auf diesem Wege Soda herstellen, kamen jedoch ebenso wenig wie Anthon, welcher feststellte, dass die Zersetzung der Alkalisulfate nur unvollständig erfolge, zu einem befriedigenden Resultat.

Claussen nahm im Jahre 1852 ein englisches Patent auf die Darstellung von Natron durch Kochen der Alkalisulfatlösungen mit den Hydraten von Kalk und Baryt[2]). Hunter[3]) verbesserte die Ausbeute durch Kochen unter Druck. Man sollte befriedigende Ausbeute erhalten, wenn man eine Lösung von Natriumsulfat von 1,100 Volumgewicht mit Kalkmilch bei einem Druck von 40 bis 50 Pfd. pro Quadratzoll (ungefähr 3 Atm.) oder bei Kaliumsulfat eine Lösung von gleichem Volumgewicht bei einem Druck von 80 bis 90 Pfd. pro Quadratzoll (5 bis 6 Atm.) so lange kocht, bis man sich durch Probieren überzeugt, dass die Reaktion beendigt ist. Als jedoch Hill[4]) die Einwirkung des Kalkes auf

---

1) R. A. Smith (Engl. amtl. Bericht 1877/78, St. 34) reduziert Baryumsulfat mit Kohle und behandelt das gebildete Baryumsulfid in verdünnter Lösung mit Mangansuperoxyd.

2) Engl. Patent 13956 (1852).

3) Engl. Patent 1011 (1865).

4) Chem. News **27**, 156.

Natriumsulfat mit und ohne Druck einer erneuten Untersuchung unterzog, erhielt er sehr entmutigende Resultate; beim Kochen ohne Anwendung von Druck konnte er nur 1 % des Sulfates als Aetznatron erhalten, beim Druck von 3 Atm. waren nur 6 %, bei einem mehrere Stunden fortgesetzten Druck von 10 Atm. nur 13 % in Aetznatron verwandelt.

Dagegen behauptete wieder Tessié du Motay[1]) in seinem Patent, man könne bei 2 bis 20 Atm. Druck 75 bis 80 % des Sulfates zersetzen. Bei Nachprüfung dieser Angabe fand aber Reiss[2]), dass durch Kochen im offenen Gefäss höchstens etwa 29 % oder unter Druck bei 150 bis 175° höchstens etwa 32 % sich umsetzten. Zu ähnlichen Resultaten kamen Bevan und Cross[3]).

Obwohl also diese Untersuchungen ihr Ziel nicht befriedigend erreichten, so liess doch eine Notiz neuen Datums in der Chemischen Zeitschrift[4]) erkennen, dass dieses Verfahren unter gewissen Bedingungen eine technische Verwertung finden könnte, und regte zu erneutem Studium dieser Umsetzung an. Die Saline Schweizerhalle bei Basel teilte mit, dass sich die Umsetzung von Sulfat und Aetzkalk zu Aetznatron und Gips in technisch verwertbarem Umfang vollziehe, wenn man die ersteren beiden

---

1) Franz. Patent 92312]1871).
2) Dinglers Polyt. Journal **238**, 69.
3) Dinglers Polyt. Journal **242**, 137.
4) Chem. Zeitschr. **2**, 39 (1903); Gustav Rauter: Die Fortschritte der chemischen Grossindustrie und der Industrie anorganischer Präparate im zweiten Vierteljahr 1903.

Stoffe in einer Kochsalzlösung aufeinander einwirken lasse[1]).

II. Theorie der Reaktion.

Da alle an der Reaktion teilnehmenden Stoffe Elektrolyte sind und der Vorgang sich zwischen den Ionen abspielt, so haben wir die Gleichgewichtsbedingung anzusetzen für die Reaktion:

$$\underset{\text{fest}}{Ca(OH)_2} + \underset{\text{gelöst}}{SO_4''} \rightleftarrows \underset{\text{fest}}{CaSO_4} + \underset{\text{gelöst}}{2\,OH'}.$$

Beachtet man, dass die Konzentration der beiden Calciumsalze, da sie als Bodenkörper zugegen sind, konstant ist, so erhält die Gleichgewichtsbedingung die einfache Gestalt:

$$k = \frac{[OH']^2}{[SO_4'']}.$$

Aus der Form dieser Gleichung ergibt sich, dass man als Gleichgewichtsisotherme eine Parabel mit dem Parameter $k/2$ erhält, wenn man die Zusammensetzung beim Gleichgewicht in Koordinaten so darstellt, dass man die Sulfationkonzentration auf der Abscissenachse und die Hydroxylionkonzentration auf der Ordinatenachse abträgt.

Die Gleichgewichtskonstante k kann man bekanntlich durch Rechnung finden, indem sie mit den Löslichkeiten des Calciumhydroxyds und des Calciumsulfats durch folgende Beziehung verknüpft ist: Wir haben in der Lösung nebeneinander die folgenden Dissociationsgleichgewichte:

---

1) D. R.-P. Nr. 140604 und 140605, Zusätze zum D. R.-P. Nr. 118451 (1898) (Reinigung von Solen).

$$Ca\,SO_4 = Ca^{\cdot\cdot} + SO_4^{\prime\prime},$$
$$Ca\,(OH)_2 = Ca^{\cdot\cdot} + 2\,OH^{\prime}$$

mit den Konstanten:

$$k_1 = \frac{[Ca^{\cdot\cdot}] \cdot [SO_4^{\prime\prime}]}{[Ca\,SO_4]},$$

$$k_2 = \frac{[Ca^{\cdot\cdot}] \cdot [OH^{\prime}]^2}{[Ca\,(OH)_2]}.$$

Befindet sich festes Calciumhydroxyd und -Sulfat am Boden der Lösung — eine Bedingung, welche in allen Versuchen der Kaustifikation erfüllt ist —, so sind die undissociierten Anteile des Calciumsulfats und Calciumhydroxyds konstant, d. h. es gilt:

$$[Ca^{\cdot\cdot}] \cdot [OH^{\prime}]^2 = k_2 \cdot [Ca\,(OH)_2] = k_2^{\prime} \quad . \quad (I)$$
$$[Ca^{\cdot\cdot}] \cdot [SO_4^{\prime\prime}] = k_1 \cdot [Ca\,SO_4] = k_1^{\prime} \quad . \quad (II)$$

Nimmt man die Dissociation der schwer löslichen Calciumsalze als vollkommen an — eine Voraussetzung, welche freilich ungenau ist —, so findet man die Konzentrationen der einzelnen Ionen aus der analytisch bestimmten Löslichkeit. Es ist

$$[Ca^{\cdot\cdot}] = [SO_4^{\prime\prime}] = L_{Ca\,SO_4},$$
$$[Ca^{\cdot\cdot}] = {}^1/_2\,[OH^{\prime}] = L_{Ca\,(OH)_2},$$

wenn die indizierten L Löslichkeiten in Molen pro Liter bedeuten. Demnach wird:

$$k_1^{\prime} = L^2_{Ca\,SO_4}$$
$$k_2^{\prime} = 4\,L^3_{Ca\,(OH)_2}$$

und

$$\frac{k_2^{\prime}}{k_1^{\prime}} = \frac{4\,L^3_{Ca\,(OH)_2}}{L^2_{Ca\,SO_4}}.$$

Die so bestimmten Werte von $k_1^{\prime}$ und $k_2^{\prime}$ sind die sogen. Löslichkeitsprodukte.

Nun ist $\frac{k_2^{\prime}}{k_1^{\prime}} = k$, wie man durch Division der beiden Gleichungen (I) und (II) ersieht.

Man kann also die Kaustifizierungskonstante annähernd aus den Löslichkeiten der Calciumsalze nach obiger Gleichung berechnen.

Berücksichtigt man jedoch die Dissociationsgrade der gesättigten Lösungen von Gips und Calciumhydroxyd, so ist statt der Gesamtkonzentration $[Ca]$, welche durch $L_{Ca(OH)_2}$, bezw. L_{CaSO_4} vorgestellt wird, deren Ionenkonzentration zu setzen, indem man die L-Werte mit dem Dissociationsgrad multipliziert, welch letzterer durch den entsprechenden van't Hoffschen Koëffizienten i gegeben ist. Für Calciumhydroxyd ist $i = 2{,}59$ [1]), bei gewöhnlicher Temperatur, für Gips $= 1{,}62$ [2]) in der Nähe des Gefrierpunktes.

In konzentrierten Lösungen von Kaliumsulfat tritt eine andere Reaktion ein, indem sich ein Doppelsalz von der Zusammensetzung

$$K_2\,Ca(SO_4)_2 \cdot H_2\,O$$

abscheidet. Rose [3]), Struve [4]), Schott [5]) und Fassbender [6]) haben bereits Studien über dieses Doppelsalz, den Syngenit, gemacht,

---

1) Siehe Ostwald, Lehrbuch, II, 1, 657.

2) Boyer und Hulett (Zeitschr. f. physik. Chemie **37**, 385 [1901] und **42**, 577 [1903]) fanden aus der Löslichkeit des Gipses bei 100° 0,1648, resp. 0,162 g in 100 g Wasser und bei einer Siedepunktserhöhung von 5,2, dass bei dieser Temperatur bereits eine vollständige Zersetzung in Ionen stattgefunden hat. Bei 25° fand Hulett, dass eine gesättigte Gipslösung nur zur Hälfte dissociiert ist. Die Zahl i schwankt also beim Gips innerhalb der Temperaturen von 25 und 100° zwischen 1,5 und 2. — Vergl. auch van't Hoff, Zeitschr. f. physik. Chemie **45**, 257 (1903).

3) Pogg. Ann. **93**, 594.

4) Chem. Zeitschr. **5**, 324.

5) Dinglers Polyt. Journal 196, 357.

6) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **1878**, 1968.

welches neuerdings van't Hoff[1]) in den Kreis seiner Untersuchungen gezogen hat. Bringt man zu einer konzentrierten Lösung von Kaliumsulfat eine gesättigte Gipslösung, so findet allmählich eine Ausscheidung von sehr feinen, seidenglänzenden, asbestartigen Kristallen des Doppelsalzes statt. Unter dem Mikroskop betrachtet, stellen diese Kristalle lange monokline Prismen dar. Mit Wasser behandelt spaltet sich das Doppelsalz in seine beiden Komponenten, Kaliumsulfat und Gips. Die Grenzkonzentration dieser Umsetzung ermittelten van't Hoff und Wilson[7]) bei 25° C. zu 1000 Mol H_2O, 3,26 Mol K_2SO_4, 0,25 Mol $CaSO_4$.

Die Reaktionsgleichung lautet im Fall der Syngenitbildung:

$$Ca(OH)_2 + 2\,SO_4'' + 2\,K^{\cdot} = \underset{(\text{fest})}{K_2\,Ca(SO_4)_2} + 2\,OH',$$

so dass sich für die Konstante der Ausdruck ergibt:

$$k = \frac{[OH']^2}{[K^{\cdot}]^2 \cdot [SO_4'']^2}.$$

Geht man bei der Kaustifizierung von reinem Kaliumsulfat aus, so ist

$$[K^{\cdot}] = 2\,[SO_4''];$$

daher

$$k = \frac{[OH']^2}{4\,[SO_4'']^4}$$

oder

$$k' = 2\sqrt{k} = \frac{[OH']}{[SO_4'']^2}.$$

Aus der Form Gleichung $k = \frac{[OH']^2}{[SO_4'']}$ erkennt man, dass bei Verdünnung diejenige Reaktion

1) Sitzungsber. Akad. Berlin **53**, 1142 (1901).

eintritt, welche Hydroxylion nachliefert, während in dem Konzentrationsintervall, in dem

$$k' = \frac{[OH']}{[SO_4'']^2}$$

gilt, gerade umgekehrt, bei Einengung, eine Vermehrung der $[OH']$-Konzentration auftritt.

III. Löslichkeiten von Gips, Anhydrit, Calciumsulfathalbhydrat und Calciumhydroxyd.

Da nach dem Vorangehenden die Löslichkeiten der in Frage kommenden Calciumverbindungen eine maassgebende Rolle spielen, so sind zunächst nach den von van't Hoff[1]) gegebenen Formeln die Löslichkeiten der Sulfate des Calciums bis 200° berechnet worden, um sie mit der Löslichkeit des Calciumhydroxyds zu vergleichen.

Die Bestimmungen, welche hierüber von Lamy[2]) und d'Anselme[3]) vorliegen, enthält die folgende Tabelle 1. Es wurde nun versucht, aus diesen Daten die Löslichkeiten bei höherer Temperatur zu extrapolieren und das Ergebnis dieser Rechnung, welches zusammen mit den Löslichkeitslinien der Calciumsulfate die Fig. 1 graphisch wiedergibt, sprach sehr dafür, die Kaustifizierung bei hoher Temperatur im verschlossenen Gefäss vorzunehmen, da, nach der Rechnung, das wasserfreie Calciumsulfat unlöslicher werden sollte, als das Hydroxyd.

---

1) Zeitschr. f. physik. Chemie **45**, 257 (1903).
2) Siehe Elektrochemiker-Kalender **1903** (257).
3) Bull. soc. chim. Paris (3), **29**, 936 (1904).

Zur Extrapolation der Löslichkeit wurde die bekannte Gleichung $d \ln c = \frac{q}{2i} \frac{dT}{T^2}$ zunächst in

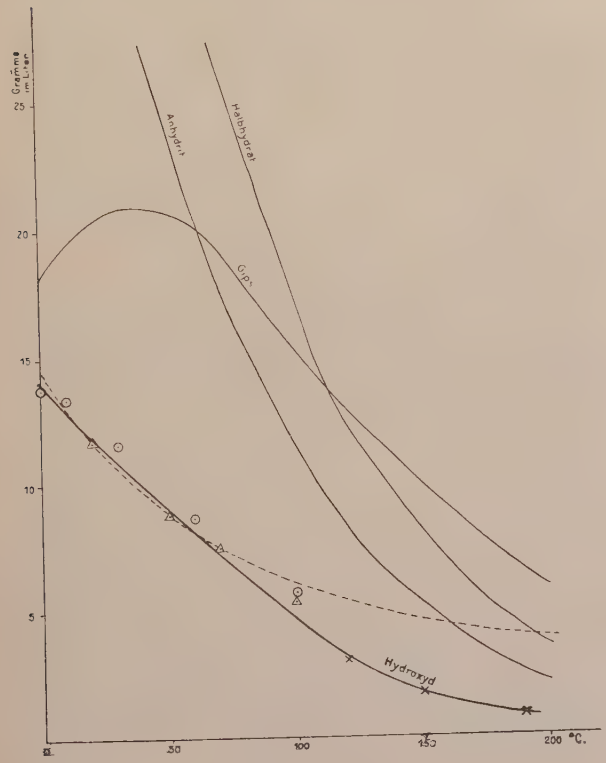


Fig. 1.

der Form benutzt, die sie nach Integration für konstantes q und i annimmt, nämlich:

$$\log c = A - \frac{B}{T},$$

wobei A die Integrationskonstante ist und B den Wert $0{,}43 \cdot \frac{q}{2\,i}$ hat. Unter Benutzung der Daten von d'Anselme für 20^0 und 70^0 ergibt die Rechnung:

$$\log c = -1{,}25666 + \frac{318{,}18}{T}.$$

Damit findet man oberhalb 100^0 die in der Tabelle 1, Spalte 4 verzeichneten Werte. Allein man darf denselben kein grosses Vertrauen schenken. Denn rechnet man nach der Formel

$$\ln c_1 - \ln c_2 = \frac{q}{2\,i}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

unter Benutzung von $c_{60} = 0{,}811$ und $c_{100} = 0{,}608$ den Wert $\frac{q}{i}$ zwischen 60^0 und 100^0 C. aus, so findet man für $\frac{q}{i} = 1780$ cal und damit für $i = 2{,}59$, $q = 4630$ cal statt des kalorimetrisch gemessenen Wertes 2800 cal. Dies deutet entweder darauf hin, dass für Calciumhydroxyd die Zahl i mit steigender Temperatur sehr stark abnimmt, oder dass die Abnahme der Löslichkeit des Calciumhydroxyds zwischen 60 und 100^0 kleiner ist als angenommen. Tatsächlich aber ist aus den weiter unten mitzuteilenden Löslichkeitsbestimmungen oberhalb 100^0 zu entnehmen, dass bei 100^0 das Hydroxyd sogar weniger löslich ist als angegeben. Es scheint demnach, dass die Dissociation des Calciumhydroxyds mit steigender Temperatur sehr rasch abnimmt, so dass sich i der Eins nähert. Dasselbe lehren auch die Kaustifizierungskonstanten (siehe weiter unten).

Es wurde noch eine zweite Berechnungsweise der Löslichkeitslinie versucht, wobei $\frac{q}{i}$ als lineare Temperaturfunktion angenommen wurde, doch kann auf deren Wiedergabe verzichtet werden, da auch diese, wie die Versuche nachmals ergaben, eine Extrapolation um 100° nicht vertrug.

Die folgende Tabelle 1 enthält nun in der ersten Spalte in Grammen *CaO* pro Liter die Löslichkeitsdaten Lamys, in der zweiten die d'Anselmes, in der dritten meine eigenen und in der vierten diejenigen Werte, welche nach der obigen Formel probeweise berechnet wurden. Die danach in Fig. 1 eingezeichnete Kurve ist gestrichelt, während die aus d'Anselmes und meinen Versuchen resultierende Kurve ausgezogen ist.

Tabelle 1.

Temperatur Grad	1	2	3	4
0	1,381	—	—	1,463
10	1,342	—	—	1,303
20	—	1,17	—	(1,170)
30	1,162	—	—	1,058
40	—	—	—	0,969
50	—	0,88	—	0,881
60	0,868	—	—	0,811
70	—	0,75	—	(0,750)
80	—	—	—	0,697
90	—	—	—	0,650
100	0,576	0,54	—	0,608
120	—	—	0,303	0,538
150	—	—	0,169	0,458
190	—	—	0,084	0,398

Die experimentell gefundene bedeutende Abnahme der Löslichkeit des Hydroxydes zwischen

100° und 200° verringert zunächst die Aussicht, durch hohe Temperatur eine Verbesserung der Ausbeute bei der Sulfatkaustifizierung zu erhalten. Da aber jene Löslichkeitsabnahme, wie angedeutet, mit einem Rückgang der Dissociation zusammenhängt, so sind die betreffenden Rechnungen, die sich, wie erwähnt, auf das Löslichkeitsprodukt stützen, unsicher und muss der Versuch entscheiden. Bevor wir dazu übergehen, sei die Gewinnung der Löslichkeitsdaten geschildert.

Wir besitzen nicht viele Löslichkeitsbestimmungen, welche bei Temperaturen über 100° C. ausgeführt wurden. In etwas umfassender Weise ist diese Aufgabe in einer Arbeit von Tilden und Shenstone[1]) in Angriff genommen worden, welche besonders Sulfate und Nitrate der Alkalien und des Silbers auf ihre Löslichkeit oberhalb 100° untersuchten.

Als Material zur Bestimmung der Löslichkeit des Hydroxydes wurde Mercks „Calciumoxyd, aus Marmor hergestellt", benutzt. Die qualitative Untersuchung des Kalkes ergab nur minimale Spuren von Eisen. Nachdem andere Verunreinigungen nicht vorhanden waren, konnte dieses Präparat als genügend rein betrachtet werden. Von dem vorsichtig gelöschten Kalk wurde eine kaltgesättigte Lösung bereitet, welche vor Kohlensäure geschützt aufbewahrt wurde.

Die Löslichkeitsbestimmungen wurden so vorgenommen, dass von der kaltgesättigten Aetzkalklösung 15 bis 20 ccm in einem druckfest verschlossenen Stahlcylinder auf die gewünschte Temperatur erhitzt wurde und dann

1) Phil. Trans. **1884**, 23.

in dem Cylinder selbst unter Druck filtriert wurde; 10 ccm des Filtrats wurden nach dem Oeffnen des Cylinders herauspipettiert und die

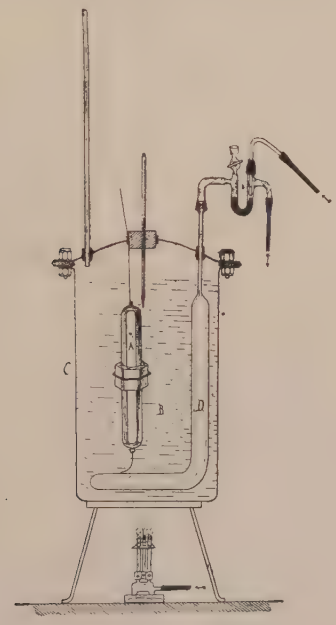


Fig. 2.

Menge des darin vorhandenen Calciumoxyds durch Titration bestimmt.

Die Erhitzung wurde in dem durch Fig. 2 dargestellten Apparat vorgenommen: *A* ist eine stählerne Bombe, welche die zu untersuchende Lösung enthält. Sie wird in einem Paraffinölbad *B*, das sich in einem kupfernen Kessel von 14 Litern Inhalt befindet, mehrere Stunden lang erhitzt. Das Paraffinöl schien als Heizflüssigkeit

am geeignetsten zu sein, da es bequem Temperaturen bis 200° aufrecht zu erhalten gestattet. Die Wärmeleitfähigkeit des kupfernen Kessels und die Konvektion im Innern der Flüssigkeit bewirken, dass die Temperatur des Oeles von unten bis oben auch ohne Rührwerk auf 1 bis 2° C. konstant ist, so dass eine Rührung, welche anfänglich vorgenommen wurde, sich später als überflüssig erwies und abgestellt wurde. Zur Verdichtung der Dämpfe des Paraffinöls, die oberhalb 150° lästig werden, wird ein Luftkühler verwendet. In seiner definitiven Gestalt nahm der Thermostat die folgende Gestalt an.

Ein mit einem doppelten Boden versehener kupferner Kessel von cylindrischer Form in der Höhe von 45 cm und von einem Durchmesser von 22 cm trägt einen gewölbten Deckel, der von drei Oeffnungen durchbrochen ist. Durch die erste Oeffnung ragt eine Glasröhre, welche als Kühler dient; die zweite Oeffnung enthält einen paraffinierten Kork mit einem Thermometer, durch die dritte Oeffnung geht der Temperaturregulator. Auf die obere Scheibenfläche des Kessels wurde ein mit Leinöl durchtränkter Asbestring aufgelegt und der Deckel mit sechs Schrauben und Muttern fest angeschraubt. Zur Regulierung der Temperatur wurde ein Luftregulator verwendet (*D*, Fig. 2).

Die stählerne Bombe, welche die Lösung enthält (32 cm lang und innerer Durchmesser von 1,6 cm) besteht aus zwei ineinander verschraubbaren Teilen. Um die Bombe dicht zu machen, wird im Querschnitt, der die Form eines Sechseckes zeigt und drei Rillen besitzt, eine Bleiplatte eingelegt. Die Bombe wird vor jedem Versuch am Schraubstock zugeschraubt. Sie

wird, an einem Draht hängend, der am mittleren Korkstopfen des Deckels des Thermostaten eingesetzt wird, in diesen versenkt.

Tilden und Shenstone[1]) verwendeten eine innen platinierte Stahlbombe für ihre Löslichkeitsbestimmungen. Ich fand eine Platinierung der Bombe in meinen Versuchen nicht notwendig. Durch längeres Erhitzen der Bombe mit Wasser bei 150° erhielt die innere Fläche einen dünnen, widerstandsfähigen Ueberzug von Eisenoxydul-oxyd, so dass bei meinen vielen Versuchen ein merklicher Angriff der Innenfläche der Bombe nicht zu verzeichnen war. Uebrigens wurde nach jedem Versuch die in der Bombe erhitzte Lösung auf Eisen untersucht; sie zeigte sich stets frei davon.

Ziemliche Schwierigkeit bereitet die Filtration im Inneren der Bombe. Baumwolle wäre die bequemste Filtriermasse, sie lässt sich leicht in die Bombe einlegen und filtriert sehr rasch und vollkommen klar. Aetzende Alkalien zersetzen jedoch die Cellulose bei hohen Temperaturen sehr rasch zu Ameisensäure. Silikate als Filtriermasse, z. B. in Form von Glaswolle, Quarz- oder Asbestfilter, sind bei der hohen Temperatur ebenfalls verwerflich, indem sie Calciumhydroxyd chemisch gebunden zurückhalten. So blieb nur noch Platin übrig; drei bis vier Lagen des feinsten Platinnetzes (1024 Maschen pro 1 qcm) dienten als Filter. Nur bereitete noch die Technik des Filtrierens gewisse Schwierigkeiten. Kehrt man die Bombe im Paraffinbad um, so ist eine Filtration unmöglich; eine kleine Temperaturdifferenz genügt, um eine Druckdifferenz

1) l. c.

entstehen zu lassen, welche dem hydrostatischen Druck der filtrierenden Flüssigkeit das Gleichgewicht hält. Liegt auch eine solche Temperaturdifferenz nicht vor, so kommt die Filtration doch bald zum Stillstand, indem nach dem Umkehren die Bombe nur so lange Flüssigkeit durchfiltriert, bis der durch die Filtration selbst bedingte Druckanstieg im unteren Teil dem hydrostatischen Druck der filtrierenden Flüssigkeit gleich geworden ist. Am einfachsten kam man zum Ziel dadurch, dass man die Bombe zur Filtration aus dem Thermostaten herausnahm, mit ihrem unteren Teil in kaltes Wasser stellte und sie langsam von der geneigten zur vertikalen Lage bewegte. Die Filtration geschah dann unter Druck, da im unteren Teil der Bombe durch Abkühlung eine Druckverminderung eintrat, und kam dadurch rasch zu Ende.

Der Verlauf eines Versuches gestaltet sich nun folgendermaassen: 15 ccm einer kaltgesättigten Calciumhydroxydlösung wurden in den unteren Teil der Bombe eingefüllt; darauf kam das Platinfilter zu liegen. Die beiden Teile wurden, nachdem eine Bleischeibe eingelegt war, fest zusammengeschraubt und die Bombe in das Bad längere Zeit eingehängt; dann wurde die Lösung auf die erwähnte Art filtriert. Sobald der untere Teil der Bombe erkaltet war, wurde diese geöffnet, 10 ccm des Filtrates herauspipettiert und mit n/200 *HCl* titriert mit Phenolphtaleïn als Indikator.

Zu allen Lösungsversuchen verwendete ich, sowohl zum Verdünnen der Maassflüssigkeiten, wie auch als Lösungsflüssigkeit, doppelt destilliertes Wasser, da das gewöhnliche destillierte Wasser etwas sauer war (0,5 bis 0,8 ccm n/200

KOH auf 200 ccm Wasser). Die Titration der Lösungen geschah folgendermaassen: Zu 10 ccm der Lösung wurde, nachdem einige Tropfen Phenolphtaleïnlösung hinzugefügt worden, bis zur Entfärbung n/200 *HCl* hinzufliessen gelassen, und mit n/200 *KOH* zurücktitriert, bis eben Rötung eintrat. Vor jeder Bestimmung wurden die Maassflüssigkeiten gegenseitig kontrolliert.

Die Dauer der Erhitzung betrug 6 bis 8 Stunden. Durch besondere Versuche war festgestellt worden, dass diese Zeit zur sicheren Einstellung des Lösungsgleichgewichtes mehr als ausreichend ist. Die nachstehende Tabelle 2 enthält die definitiven Versuche.

Tabelle 2.

Temperatur Grad	10 ccm Lösung brauchen ccm n/200 *HCl*	1 Liter enthält Gramm *CaO*	Mittel
120	22,4	0,314	0,305
	21,6	0,309	
	21,5	0,301	
150	11,9	0,167	0,169
	12,2	0,171	
	12,1	0,169	
	11,2	0,157 [1]	
190	6,3	0,088	0,084
	5,9	0,083	
	5,7	0,080	

1) Vom Mittel aus geschlossen.

IV. Die Kaustifikation.

Da bei der Umsetzung, wie mikroskopische Beobachtung lehrt, unterhalb 100° Gips, ober-

halb davon Anhydrit als Bodenkörper auftritt, so wurden diese Stoffe entsprechend mit Kalilauge zur Reaktion gebracht. Um das Gleichgewicht in seiner Abhängigkeit von Konzentration und Temperatur kennen zu lernen, wurde für verschiedene, konstant zu haltende Arbeitstemperaturen das zugehörige Gleichgewichtsverhältnis an Hydroxyd und Sulfat für eine Reihe von Konzentrationen ermittelt. Dabei liess man die Reaktion von beiden Seiten her erfolgen, indem man einerseits vom Kaliumsulfat und Kalk und anderseits vom Kaliumhydroxyd und Gips, bezw. bei den Versuchen bei 150° und 190° von Anhydrit, ausging. Da der Gleichgewichtszustand in abwartbarer Zeit nicht vollständig erreicht wird, so sollen natürlich diejenigen Punkte, die vom Kaliumhydroxyd als Ausgangspunkt herrühren, etwas höhere, diejenigen, welche vom Kaliumsulfat herrühren, etwas niedrigere Hydroxydkonzentrationen ergeben, zwischen welchen die richtigen Werte eingegrenzt liegen.

Das zu den Versuchen verwendete wasserfreie Calciumsulfat wurde durch andauerndes Erhitzen von Gips in einer Platinschale auf 400° hergestellt.

Der verwendete Aetzkalkbrei wurde aus Mercks Calciumoxyd durch Löschen hergestellt und vor Kohlensäure geschützt aufbewahrt.

Bei den Versuchen unter Druck in der Stahlbombe wurde anfänglich die innere Filtration mit Platinnetz versucht, doch zeigten sich dabei Schwierigkeiten. Zur vollständigen Umsetzung musste ein Ueberschuss von Kalk angewendet werden. Das suspendierte Calciumhydroxyd, das sich leicht in Klümpchen zusammenballte,

verstopfte beim Umdrehen der Bombe das Platinfilter; durch die ziemlich beträchtliche Druckdifferenz — der untere Teil der Bombe wurde durch kaltes Wasser gekühlt — wurde das im Platindrahtnetz befindliche Calciumhydroxyd so zusammengepresst, dass ein Filtrieren unmöglich war; ein gröberes Filter würde das Hindurchreissen von Kalkteilchen verursacht haben. Inzwischen ergab sich, dass die Filtration in der Bombe nicht nötig ist, wenn dieselbe rasch abgekühlt wird. Dabei findet die in der Bombe befindliche Lösung keine Zeit, um in störendem Maasse eine Rückumsetzung zu erleiden, da die Einstellung des Gleichgewichtes einige Stunden beansprucht. In der Tat zeigten Versuche, welche mit und ohne Filtration in der Bombe ausgeführt wurden, dieselben Mengen Hydroxyd.

Beispiel:	Mit innerer Filtration	mit äusserer Filtration
Konzentration $^1/_{10}$ n.	20,6 ccm $^1/_{50}$ n. *HCl*	
	21,4 ccm $^1/_{50}$ n. *HCl*	21,6 ccm $^1/_{50}$ n. *HCl*
$^1/_5$ n.	25,7 ccm $^1/_{50}$ n. *HCl*	26,1 ccm $^1/_{50}$ n. *HCl*

Demgemäss konnte so gearbeitet werden, dass die Bombe mit Wasser rasch abgekühlt wurde, sodann geöffnet und der Inhalt an der Saugpumpe rasch filtriert wurde. Von der filtrierten Lösung werden dann 5 bis 10 ccm mit $^1/_{50}$ n. *HCl* titriert unter Zurücktitration mit $^1/_{50}$ n. *KOH* und Phenolphtaleïn als Indikator. Gleichzeitig wurde durch Fällen mit Chlorbaryumlösung das Sulfat als Baryumsulfat bestimmt.

Dass das Verfahren der plötzlichen Kühlung Ungenauigkeiten hervorrufe, indem ein Teil des Wasserdampfes in der Bombe sich kondensiert und dadurch die Lösung verdünnt, braucht man nicht zu befürchten. Es ist dieser Fehler sehr

unbedeutend, wovon man sich durch Ueberschlagsrechnung leicht überzeugt[1]).

Die analytisch bestimmten Mengen Hydroxyd und Sulfat geben uns selbstverständlich die Gesamt-, nicht die Ionenkonzentrationen an, und es ist deren Summe, in Aequivalenten gerechnet, gleich der in Lösung vorhandenen Menge Kalium plus der gelösten Menge Calcium, ebenfalls in Aequivalenten gerechnet. Beim Fortschreiten von verdünnten zu konzentrierten Lösungen erreicht man schliesslich einen Punkt, an dem die Zusammensetzung der Lösung bei erreichtem Gleichgewicht von den angewandten Mengen unabhängig wird. Dieser Punkt bezeichnet das Auftreten einer neuen Phase und damit das Ende der betreffenden Isotherme. An die Versuche unter Druck bei 150^0 und 190^0 schlossen sich solche unterhalb 100^0 durch Bestimmung von Isothermen bei 70^0, 20^0 und 0^0. Der hierbei benutzte Thermostat entsprach in seiner Form dem in Ostwald-Luthers Hand- und Hilfsbuch, 2. Aufl., S. 281, Fig. 181 angegebenen. An der drehbaren horizontalen Achse des viereckigen Thermostatenkastens wurden sechs Probierröhren mit etwa 80 ccm Inhalt in Korkeinlagen mit einem Gummireifen befestigt. Dieselben wurden teils mit überschüssigem Kalk und Kaliumsulfat wechselnder Konzentration (je 50 ccm Lösung), teils mit überschüssigem Gips und Kalilauge wechselnder Konzentration beschickt und mit Gummistopfen und Gummi-

1) Rechnen wir die Korrekturen für 150^0. Inhalt der Bombe 32 ccm, Beschickung 15 ccm, Dampfraum $32 - 15 = 17$ ccm. Tension des Wasserdampfes: 4,71 Atm. Damit Gewicht des Dampfes 0,065 g, eine gegen 15 ccm Lösung zu vernachlässigende Menge.

kappen verschlossen. Bei einer gleichmässigen Rotation war nach etwa 3 Stunden das Gleichgewicht hergestellt.

Ging man von überschüssigem Gips und Kalilauge aus, so konnte man bei Anwendung von stärkerer Kalilauge, nämlich bei 70°, von anderthalbfacher Normalität ab bemerken, dass das Reaktionsgemisch während der Reaktion zu einem steifen Brei gestand, indem sich das Doppelsalz $CaK_2(SO_4)_2 \cdot H_2O$ (Syngenit) voluminös ausschied; mit dem Mikroskop konnte man neben den doppeltbrechenden Zwillingskristallen des Gipses deutlich die langen, feinen Nadeln des Doppelsalzes erkennen. Bei 20° tritt die Syngenitbildung mit normaler Kalilauge, bei 0° schon mit $^3/_4$ n. ein. Dabei war die Doppelsalzbildung auch mit blossem Auge an dem Auftreten seidenglänzender Fäden zu konstatieren. Die Bestimmung der Hydroxyd-, bezw. Sulfatmenge geschah nach der Filtration auf die nämliche Weise, wie früher angegeben. Es folgen nun die Bestimmungen in den Tabellen 3, 4, 5, 6, 7.

Die erste Rubrik enthält die jeweilige Konzentration des angewandten Kaliumsulfates oder -hydroxydes in Normalitäten ausgedrückt. Die zweite und dritte Rubrik enthalten die Versuchsdaten, und zwar die Hydroxydmenge, ausgedrückt in Kubikcentimetern $^1/_{50}$ n. HCl, die Sulfatmenge in Gramm $BaSO_4$. In der vierten und fünften Rubrik finden sich die Hydroxyd-, bezw. Sulfatmenge in Millimolen pro Liter angegeben. In der sechsten Rubrik ist die Funktion

$$k = \frac{[OH]^2}{[SO_4]}$$ berechnet.

Bemerkt muss noch werden, dass die Daten der vierten und fünften Spalte im allgemeinen

nicht gestatten, die in der ersten Spalte verzeichneten Kaliumkonzentrationen zurückzurechnen[1]), namentlich nicht in den höheren Konzentrationen, da die verwendete Kaliumsulfatlösung, deren Gehalt in der ersten Spalte verzeichnet ist, durch den Zusatz des im Ueberschuss verwendeten Aetzkalkbreies in wechselnder Weise verdünnt wurde. Bei $^1/_{10}$ und $^1/_5$ Normalität ist dieser verdünnende Einfluss unbeträchtlich. Bei $^1/_{10}$ Normalität ist die Summe der Aequivalente $(SO_4 + OH)$ grösser als $^1/_{10}$ n. Der Unterschied ergibt die gelöste Menge Calcium. In Fig. 3 ist das Zahlenmaterial der Tabellen 3 bis 7 graphisch dargestellt, indem an der Abscisse die Sulfat- und an der Ordinate die Hydroxydkonzentration in Millimolen pro Liter abgetragen sind.

Tabelle 3.

Reaktionsisotherme für 190° C. — ⊙⊙

Gehalt der Ausgangslösung	$\frac{N}{50}$ ccm HCl	Gramm $BaSO_4$	Milli-Mole OH	Milli-Mole SO_4	k
a) ausgehend von K_2SO_4.					
$^1/_{10}$ n.	26,6	0,0540	53	27	0,106
$^1/_5$ „	31,1	0,1532	62	69	0,055
$^1/_2$ „	45	0,4202	90	180	0,045
$^1/_1$ „	47	0,5813	94	249	0,034
b) ausgehend von KOH.					
$^1/_{10}$ n.	20,2	0,0790	40	33	0,054
$^1/_5$ „	29	0,1290	58	70	0,060
$^1/_2$ „	46	0,3638	92	160	0,053
$^1/_1$ „	47	0,5762	94	247	0,033

1) Wobei auf die jeweils gebildete Menge Syngenit nach der stöchiometrischen Umsatzgleichung Rücksicht zu nehmen wäre.

Tabelle 4.

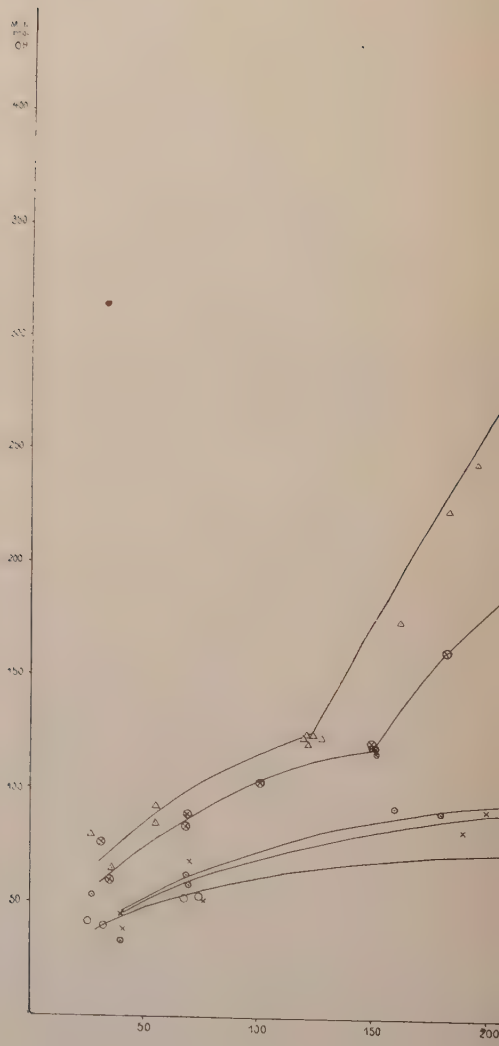
Reaktionsisotherme für 150° C. — ✕✕

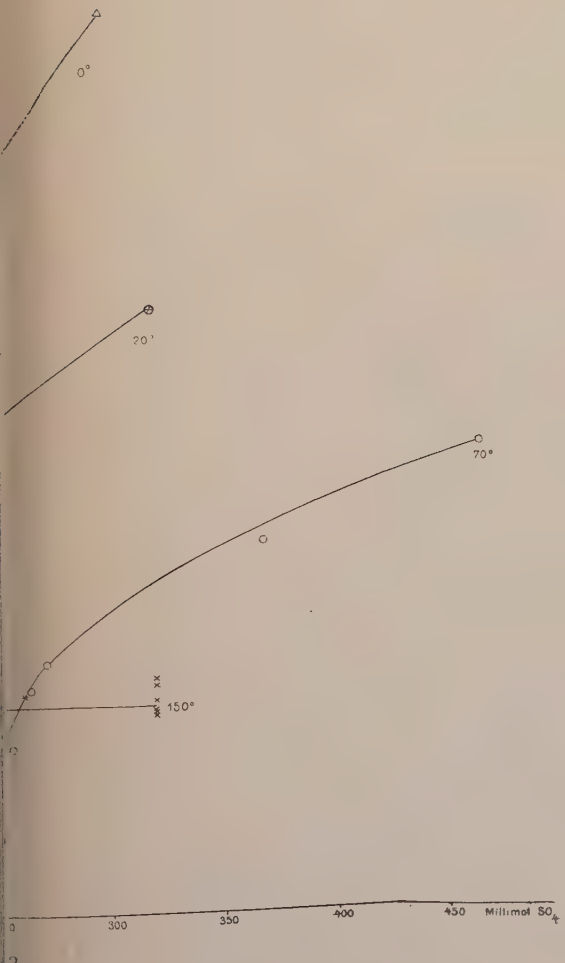
Gehalt der Ausgangslösung	$\frac{N}{50}$ ccm HCl	Gramm $BaSO_4$	Milli-Mole OH	Milli-Mole SO_4	k
a) ausgehend von K_2SO_4.					
$\frac{1}{10}$ n.	20,6	0,0887	41	38	0,044
$\frac{1}{5}$ „	25,7	0,1765	51	76	0,035
$\frac{1}{2}$ „	41	0,4429	82	190	0,036
$\frac{3}{4}$ „	43,3	0,5834	87	250	0,030
1 „	45,7	0,7495	91		
$1\frac{1}{2}$ „	46	0,7326	92	320	0,032
2 u. 3 „	44,5	0,7488	89		
b) ausgehend von KOH.					
$\frac{1}{10}$ n.	22,5	0,0933	45	40	0,051
$\frac{1}{5}$ „	34	0,1301	68	70	0,066
$\frac{1}{2}$ „	45,6	0,4664	91	200	0,042
$\frac{3}{4}$ „	49	0,5964	98	260	0,039
1 „	53	0,7465	106		
$1\frac{1}{2}$ „	51,5	0,7403	103	320	0,033
2 „	48	0,7231	96		

Tabelle 5.

Reaktionsisotherme für 70° C. — ○○

Gehalt der Ausgangslösung	$\frac{N}{50}$ ccm HCl	Gramm $BaSO_4$	Milli-Mole OH	Milli-Mole SO_4	k
a) ausgehend von K_2SO_4.					
$\frac{1}{10}$ n.	20	0,0749	40	32	0,050
$\frac{1}{5}$ „	26,4	0,1725	53	74	0,037
$\frac{1}{2}$ „	34,8	0,501	70	215	0,022
$\frac{3}{4}$ „	39,4	0,5961	79	255	0,025
$\frac{1}{1}$ „	50	0,6062	100	264	—
$1\frac{1}{2}$ „	55,8	0,6342	112	271	—
$1\frac{3}{4}$ „	83,3	0,8659	167	368	—
2 „	105,1	1,0731	210	464	—


300
250
200
150
100
50
50
100
150
200


0°
20°
70°
150°
300
350
400
450
Millimol SO4

Gehalt der Ausgangslösung	$\frac{N}{50}$ ccm HCl	Gramm $BaSO_4$	Milli-Mole OH	Milli-Mole SO_4	k
b) ausgehend von KOH.					
$^1/_{10}$ n.	21,2	0,0580	42	25	0,067
$^1/_5$ „	26,1	0,1488	52	68	0,039
$^1/_2$ „	39,8	0,4901	80	210	0,034
$^3/_4$ „	38,4	0,5826			
$^1/_1$ „	38,2	0,593			
$1^1/_2$ „	37,5	0,5912	75 — 76	250	0,0225
$1^3/_4$ „	38	0,597			
2 „	36,0	0,6072			
3 „	37,2	0,5903			

Tabelle 6.

Reaktionsisotherme für 20° C. — ⊗⊗

Gehalt der Ausgangslösung	$\frac{N}{50}$ ccm HCl	Gramm $BaSO_4$	Milli-Mole OH	Milli-Mole SO_4	k
a) ausgehend von K_2SO_4.					
$^1/_{10}$ n.	30,1	0,0570	60	35	0,105
$^1/_5$ „	41,7	0,1491	83	68	0,104
$^1/_2$ „	51,7	0,2357	103	101	0,102
$^3/_4$ „	80 4	0,4246	167	182	—
1 „	99,2	0,5789	198	248	—
$1^1/_2$ „	134,6	0,7425	269	318	—
b) ausgehend von KOH.					
$^1/_{10}$ n.	37,8	0,0715	76 (?)	31 (?)	[0,184]
$^1/_5$ „	44,5	0,1511	89	69	0,115
$^1/_2$ „	58	0,3571	116	152	
$^3/_4$ „	59,5	0,3552	119	150	0,097
1 „	60	0,3554	120	150	
$1^1/_2$ „	59	0,3565	118	151	

Die letzte Zeile der Tabelle 7a entspricht der gleichzeitigen Sättigung an Kaliumsulfat, Syngenit und Aetzkalk. Der Versuch ist mit

Tabelle 7.
Reaktionsisotherme für 0° C. — △△

Gehalt der Ausgangslösung	$\frac{N}{50}$ ccm HCl	Gramm $BaSO_4$	Milli-Mole OH	Milli-Mole SO_4	k
a) ausgehend von K_2SO_4.					
$^1/_{10}$ n.	32	0,0852	64	36	0,112
$^1/_5$ „	42,5	0,1291	85	55	0,131
$^1/_2$ „	61,7	0,2796	123	120	0,127
$^3/_4$ „	92,1	0,3779	184	162	—
$^1/_1$ „	111,5	0,4271	223	183	—
$1^1/_2$ „	193,1	0,4971	278	213	—
Gesättigt an K_2SO_4 + festes Salz	200	0,6982	400	298	—
b) ausgehend von KOH.					
$^1/_{10}$ n.	40	0,0531	80(?)	27(?)	[0,473]
$^1/_5$ „	46	0,1147	92	54	0,156
$^1/_2$ „	61,3	0,2863	123	127	
$^3/_4$ „	61,8	0,2803	124	124	0,122
$^1/_1$ „	61,9	0,2891	124	120	
$1^1/_2$ „	59,7	0,2801	120	122	

350 g K_2SO_4 ausgeführt worden, in 2 Liter gelöst und Zusatz von 90 g CaO. Nach $6^1/_2$ stündigem Rühren war Gleichgewicht erreicht.

Anschliessend hieran wurden noch zwei der Versuche bei 0° mit grösseren Mengen wiederholt. I. 70 g K_2SO_4, gelöst in 8 Liter ($^1/_{10}$ n.), mit Kalkmilch (25 g CaO + 100 ccm Wasser) versetzt, gab nach sechsstündigem Rühren bei 0° C. Gleichgewicht mit 65 Milli-Mol Hydroxyd pro Liter. II. 170 g K_2SO_4, gelöst in 2 Liter ($^1/_1$ n.), mit Kalkmilch (40 g CaO + 200 ccm Wasser) versetzt, gab nach $4^1/_2$ stündigem Rühren bei 0° C. (Syngenitbildung) Gleichgewicht mit 244 Milli-Mol Hydroxyd und 195 Milli-Mol SO_4 pro Liter.

Diskussion der Kurven.

Die Kurven der Fig. 3, welche zwischen den gefundenen Punkten hindurchgelegt werden, sind näherungsweise Parabeln. Die Kurven bei 0^0, 20^0 und 70^0 zeigen einen Knick an der Stelle, wo Doppelsalz auftritt und dafür der Gips verschwindet. Für die Kurven mit den Bodenkörpern Hydroxyd und Gips, bezw. Anhydrit zeigt sich aus den Tabellen 3 bis 7, dass die Konstanten einen deutlichen Gang haben, indem deren Werte bei zunehmender Konzentration kleiner werden. Das erkennt man noch deutlicher aus den folgenden Tabellen 8 bis 12, welche für verschiedene Punkte der in Fig. 3 gezeichneten Kurven die Werte $\frac{[OH]^2}{[SO_4]}$ enthält.

Tabelle 8. 0^0 C.

OH	SO_4	k
67	30	0,150
80	44	0,146
90	55	0,147
100	70	0,143
115	100	0,132
125	123	0,125

Tabelle 9. 20^0 C.

OH	SO_4	k
63	35	0,113
80	60	0,107
104	100	0,101
114	130	0,099
118	152	0,093

Tabelle 10. 70^0 C.

OH	SO_4	k
54	70	0,041
59	90	0,038
61	100	0,037
63	110	0,036
66	130	0,034
69	160	0,030
70	170	0,028
71	180	0,028
72	200	0,026
74	225	0,022

Tabelle 11. 150^0 C.

OH	SO_4	k
55	60	0,045
66	90	0,048
77	130	0,045
85	170	0,042
90	200	0,040
92	230	0,036
93	280	0,031
94	320	0,027

Tabelle 12. 190° C.

OH	SO_4	k
46	40	0,053
52	50	0,054
65	80	0,053
73	100	0,053
82	130	0,052
84	140	0,053
95	220	0,041

Dieser Gang der Konstanten erklärt sich daraus, dass zu ihrer Berechnung eigentlich die Konzentration der Ionen zu nehmen wäre, während in den Tabellen und Kurven die Gesamtmengen von Hydroxyd und Sulfat verzeichnet sind und mit diesen die Konstanten berechnet wurden. Hierzu ist man genötigt, da die Ionenkonzentrationen in den gemischten Kaliumhydroxyd - Kaliumsulfatlösungen mangels Kenntnis der Dissociationskonstante der Salze und starken Basen aus den bekannten Dissociationsgraden der reinen Lösungen von Kaliumhydroxyd, bezw. Kaliumsulfat nicht exakt berechnet werden können. Da nun beim Uebergang von verdünnten zu konzentrierteren Lösungen die Konzentration der Ionen etwas weniger schnell wächst als die Gesamtkonzentration von Hydroxyd, bezw. Sulfat, so kann der Ausdruck, der mit den Bruttomengen jener gebildet ist, keine strenge Konstanz zeigen. Wäre dagegen jene Proportionalität erfüllt, so würde zwar der Zahlenwert der Konstanten geändert werden, aber doch kein Gang entstehen. Denn heisst α der ionisierte Bruchteil des Hydroxyds, β der ionisierte Anteil des Sulfats und bleiben diese Grössen von Aenderungen der Gesamtkonzentration unberührt, so würde gelten

$$k = \frac{[OH']^2}{[SO_4']} = \frac{\alpha^2 [OH]^2}{\beta [SO_4]};$$

$$\frac{[OH]^2}{[SO_4]} = k \cdot \frac{\beta}{\alpha^2} = k'.$$

Versucht man, die Konstante aus den im Abschnitt 3 gegebenen Löslichkeiten des Kalkes und Gipses, bezw. Anhydrits, zu berechnen nach der in Abschnitt 2 abgeleiteten Formel

$$k = \frac{4 L^3_{Ca(OH)_2}}{L^2_{CaSO_4}},$$

so erhält man die in der folgenden Tabelle 13 verzeichneten Werte, wenn die Dissociationsgrade der beiden Salze nicht mit berücksichtigt werden.

Tabelle 13.

Temperatur in Grad	Löslichkeit (Gramm pro Liter) von			k
	CaO	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	$CaSO_4$	
0	1,31	1,759	—	0,3064
20	1,17	2,036	—	0,1640
70	0,75	1,890	—	0,0496
150	0,17	—	0,528	0,0060
190	0,084	—	0,031	0,0006

Nimmt man auf die Dissociation der Kalksalze Rücksicht, so erhalten wir bei 0° C. unter Benutzung der i-Werte für Kalk = 2,59 und für Gips = 1,6 die Konstante

$$k = \frac{4 \cdot 0{,}8^3 \cdot \left(\frac{1{,}31}{56}\right)^3}{0{,}6^2 \cdot \left(\frac{1{,}759}{136}\right)^2} = 0{,}4366,$$

also einen der Grössenordnung nach übereinstimmenden Wert.

Leider sind i-Werte des Kalkes und Gipses bei höherer Temperatur nicht hinreichend bekannt, um eine weitere Berechnung der Konstanten zu gestatten.

Der Vergleich dieser Konstanten mit den versuchsmässig gefundenen $\frac{[OH]^2}{[SO_4]}$-Werten, in den, wie nochmals bemerkt sei, die Bruttokonzentration eingehen, lehrt, dass für 0^0 eine Uebereinstimmung wenigstens der Grössenordnung nach besteht. Die gefundenen Werte sind kleiner als der theoretische; dies bedeutet, dass der Dissociationsgrad des Kaliumsulfats in den Gleichgewichtslösungen kleiner wäre, als der des Kaliumhydroxyds, und zwar lehrt eine Ueberschlagsrechnung, dass er kleiner als $30\,\%$ sein müsste. In reiner Kaliumsulfatlösung ist Kaliumsulfat bei den Konzentrationen zwischen 0,2- und 1,0-normal zu $67\,\%$ bis $52\,\%$ [1]) dissociiert. Durch die Gegenwart des Kaliumhydroxyds mit dem Dissociationsgrad $\alpha = 0{,}93$ [2]) wird die Sulfatdissociation zurückgedrängt. Leider verbietet sich eine eingehende Nachrechnung wegen Unkenntnis der Dissociationskonstanten. Doch scheint es nicht ausgeschlossen, dass der Grad der zweistufigen Dissociation des Kalium-

1) Vergl. Ostwald, Lehrb. **2**, 663. Für K_2SO_4 gilt:

Gramm Substanz in 100 ccm	Gramm Mole pro Liter	Gefrierpunkt	Mol. Ern.	i = beob.	i = ber.
0,633	0,0364	0,184	5,06	2,68	2,45
1,583	0,091	0,405	4,45	2,35	2,33
3,957	0,227	0,95	4,18	2,21	2,18
7,914	0,455	1,755	3,86	2,04	2,06

2) Ebenda **2**, 657.

sulfats (um diesen handelt es sich) unter die angegebene Grenze herabsinkt. Wären die elektrolytischen Dissociationen in der Lösung bei 0° vollkommen, so würde bei dieser Temperatur die Kaustifizierung vollständiger verlaufen als es tatsächlich der Fall ist. Indessen muss bemerkt werden, dass der theoretische Wert dem experimentellen näher rücken würde, wenn die Löslichkeit des Calciumhydroxyds in Wirklichkeit etwas niedriger wäre, als angegeben wird.

Für 20° und 70° sind die $\frac{[OH]^2}{[SO_4]}$-Werte den theoretischen sehr ähnlich. Dies bedeutet, dass der weiter oben angeführte Quotient $\frac{\beta}{\alpha^2}$ sich der Eins nähert. Mit anderen Worten: das Verhältnis der Sulfat- und Hydroxyddissociation hat sich, verglichen mit der tieferen Temperatur, so verschoben, als ob die Dissociationskonstante des Sulfats zu- und und die des Hydroxyds abgenommen hätte.

Ganz enorme Verschiedenheiten des theoretischen Wertes gegen die gefundenen ergeben sich aber bei den Temperaturen über 100°. Die Abweichung liegt in dem Sinne, dass die Ausbeute an Hydroxyd gegen die theoretische vermehrt ist. Um die Abweichung zu erklären, könnte angenommen werden, dass Kaliumhydrooxyd bei hohen Temperaturen ganz schwach dissociiert wäre, was nicht wahrscheinlich. Es erscheint daher das Versuchs- und Rechenergebnis eher so gedeutet werden zu müssen, dass man die Berechnung des Löslichkeitsproduktes des Calciumhydroxydes beanstandet. Würde sich dasselbe etwa bei höherer Tem-

peratur als vorwiegend einwertige Base, also mit den Ionen $[Ca(OH)^{\cdot}]$ und $[OH^{\prime}]$ verhalten, so hätte man als Löslichkeitsprodukt $L^2 Ca(OH)_2$ zu betrachten und würde damit sofort grössere k-Werte für 150 und 190° erhalten, als die Kaustifizierungsversuche experimentell ergeben haben. Aenderungen im Dissociationszustand des Calciumhydroxydes nach dieser Richtung hin würden also die theoretischen Konstanten sehr stark beeinflussen. Dass das Calciumhydroxyd sich bei höherer Temperatur tatsächlich nicht einfach verhält, sahen wir schon Abschnitt 3 beim Versuch, die Löslichkeit bei höherer Temperatur nach der Formel für konstantes q und i zu berechnen.

Wahrscheinlich ändert sich mit steigender Temperatur nicht nur q, sondern namentlich auch i beträchtlich.

Bei fortschreitender Gesamtkonzentration gelangt man auf allen Isothermen zu Punkten, wo ein dritter Bodenkörper auftritt. Bei 0°, 20° und 70° ist der neue Bodenkörper das Doppelsalz Kaliumcalciumsulfat. Geht man von Kali und Gips aus und verwendet den letzteren im Ueberschuss, so kann letzterer nicht aufgezehrt werden und man findet dementsprechend, da das Gleichgewicht mit drei Bodenkörpern ein vollständiges ist, eine Unabhängigkeit der Gleichgewichtskonzentration von den angewandten Stoffmengen. Diese tritt in den Tabellen deutlich hervor und ist durch Klammern kenntlich gemacht. In den Versuchen, in denen man von Kaliumsulfat ausging, wird dieser Punkt vollständigen Gleichgewichts, der sich graphisch als Schnittpunkt zweier Gleichgewichtskurven darstellt, überschritten, worauf man auf die Kurve mit den

Bodenkörpern $Ca(OH)_2$ und $K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$ gelangt. Für diese Kurve sollte, wie weiter oben (Abschnitt 2) dargelegt, der Ausdruck $\frac{[OH']}{[SO_4'']^2}$ konstant sein; rechnet man mit den Bruttokonzentrationen, so zeigt sich die Konstante mit einem noch stärkeren Gang behaftet, als die Konstante des anderen Vorganges.

Bemerkenswert ist, dass die Konstante $\frac{[OH]^2}{[SO_4]}$ mit steigender Temperatur erst abnimmt und dann wieder zu. Sie hat also ein Minimum, welches in der Nähe von 70° gelegen sein muss. Dies bedeutet, dass die Wärmetönung des Vorganges:

$$Ca(OH)_2 + SO_4'' = CaSO_4 + 2\,OH'$$

in der Nähe von 70°, nämlich da, wo die Konstante ihr Minimum hat, durch Null hindurch geht, und zwar geht die Wärmetönung bei dieser Temperatur von positiven zu negativen Werten über. Nun ist die Wärmetönung des betrachteten Vorganges offenbar die Differenz der Fällungswärmen von $Ca(OH)_2$ und $(CaSO_4 \cdot 2H_2O)$. Es folgt also, dass diese Fällungswärmen in der Nähe von 70° einander gleich werden. Doch gilt dies, sofern es aus dem Verhalten des Ausdrucks $\frac{[OH]^2}{[SO_4]}$ abgeleitet ist, statt aus $\frac{[OH']^2}{[SO_4'']}$, nicht in aller Strenge, da unter den Versuchsbedingungen ausser der Lösung von Calciumhydroxyd und der Fällung von Gips noch Aenderungen der Dissociationsgleichgewichte zum Gesamtvorgang gehören, deren

Wärmetönung sich zu jenen Lösungs- und Fällungswärmen hinzuaddieren.

Die Kurven für $Ca(OH)_2$, $CaK_2(SO_4)_2H_2O$ endigen da, wo zugleich Sättigung an K_2SO_4 auftritt und dieser Stoff als dritter Bodenkörper hinzukommt. Für 0^0 ist dieser Punkt erreicht worden. — Ob der Endpunkt der Isotherme für 150^0 der Sättigung an K_2SO_4 entspricht oder hier ein Doppelsalz als dritter Bodenkörper vorliegt, ist nicht festgestellt worden.

V. Multiple Punkte der aus Kaliumsulfat und Calciumhydroxyd bestehenden Systeme.

Das System K_2SO_4, $Ca(OH)_2$, $CaSO_4$, H_2O hat jedenfalls einen Sextupelpunkt mit den Phasen K_2SO_4, $Ca(OH)_2$, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, Eis, Lösung, Dampf. Von diesem Punkte aus entspringt eine Grenzkurve für das vollständige Gleichgewicht K_2SO_4, $Ca(OH)_2$, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, Lösung und Dampf. Dieselbe hat nach roher Schätzung etwa bei 30^0 einen Knick, entsprechend der Umwandlung $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ in $CaSO_4 + 2H_2O$. Dieser Punkt entspricht einem zweiten Septupelpunkt. Die Grenzkurve K_2SO_4, $Ca(OH)_2$, $CaSO_4$, Lösung und Dampf wird schliesslich einmünden beim Sextupelpunkt K_2SO_4, $Ca(OH)_2$, CaO, $CaSO_4$, Schmelze, Dampf.

Bringt man die Dampfphase zum Verschwinden, so wird das Gleichgewicht der Phasen K_2SO_4, $Ca(OH)_2$, $CaSO_4$, Lösung unvollständig, d. h. die Konzentration der Lösung wird mit dem Druck bei festgehaltener Temperatur veränderlich. Vermindert man die Zahl der Bestandteile um einen, indem man das Wasser fortlässt, so wird das Gleichgewicht K_2SO_4, $Ca(OH)_2$,

$CaSO_4$, Lösung wieder vollständig, d. h. es gibt jetzt für jeden Druck nur eine bestimmte Temperatur, bei der die vier Phasen koexistieren. Für die drei Phasen K_2SO_4, $CaSO_4$, $Ca(OH)_2$ gibt es dann eine vollständige Schmelzkurve und für Atmosphärendruck speziell einen bestimmten Schmelzpunkt, der im geschlossenen, von den vier Phasen völlig ausgefüllten und unter Atmosphärendruck stehenden Gefäss zu beobachten ist.

Dieser Schmelzpunkt fällt nahe zusammen mit demjenigen, den man beobachten würde, wenn man die Bestimmung ausführt im geschlossenen und evakuierten Gefäss und dem System einen Dampfraum erlaubt. Derselbe erfüllt sich dann mit Wasserdampf von bestimmter Konzentration. Wir haben das System nun wieder anzusehen als aus vier Bestandteilen zusammengesetzt (K_2SO_4, $Ca(OH)_2$, $CaSO_4$, H_2O); dafür haben wir jetzt auch eine Phase mehr. Der so bestimmte Punkt wäre ein Punkt der vorerwähnten Schmelzkurve K_2SO_4, $Ca(OH)_2$ $CaSO_4$, Lösung, Dampf.

Ebenfalls nur wenig von diesem Schmelzpunkt verschieden ist ein dritter Schmelzpunkt, den die drei Phasen K_2SO_4, $Ca(OH)_2$ und $CaSO_4$ aufweisen, wenn sie im offenen Gefäss bei Atmosphärendruck erhitzt werden. Dieser Schmelzpunkt liegt auf keiner der beiden bezeichneten Schmelzkurven, sondern gehört streng genommen zu einem unvollständigen Gleichgewicht, indem die verschiedenen Phasen bei dieser Versuchsordnung nicht unter demselben Druck stehen, vielmehr die festen Phasen und die Lösung durch den Atmosphärendruck gepresst sind, während der Druck des vom System aus-

gesandten Dampfes oberhalb des offenen Gefässes überhaupt ungleichförmig ist. Indessen weicht der so bestimmte, mangelhaft definierte Schmelzpunkt praktisch durchaus unerheblich von den Schmelzpunkten auf den beiden Grenzkurven ab, und er kann mit merklicher Annäherung mit den beiden definierten Schmelzpunkten identifiziert werden.

Praktisch wichtig ist, zu erfahren, welche Zusammensetzung die entstandene Schmelze besitzt und bei welcher Temperatur die Schmelzung eintritt. Entsteht bei erreichbarer Temperatur eine Schmelze, welche reich an Kali ist? Allenfalls könnte dieser Umwandlungspunkt erlauben, unmittelbar geschmolzenes Kali aus Kalk und Kaliumsulfat herzustellen. Die Reaktion zwischen den festen Salzen

$$K_2SO_4 + Ca(OH)_2 = 2\,KOH + CaSO_4$$

besitzt folgende Wärmetönung:

$$(2K + S + 4O - 3446) + (Ca + 2O + 2H \quad 2149)$$
$$= (2K + 2O + 2H - 2064)$$
$$+ (Ca + S + 4O - 3184) + q$$
$$q = -347\ K \quad (K = \text{Ostwaldsche Kalorien.})$$

Für geschmolzenes Kali ist die Wärmetönung noch um die Schmelzwärme negativer. Man hat also, wegen der starken Endothermie des Vorganges, diese Schmelztemperatur bei hoher Temperatur zu suchen, nachdem bei niederer Temperatur die drei Salze K_2SO_4, $Ca(OH)_2$, $CaSO_4$ nebeneinander beständig sind.

Es wurde nun folgender Versuch gemacht:

Ich schmolz äquivalente Menge KOH (11,2 g) in einem Silbertiegel und trug vorsichtig 13,6 g Anhydrit unter Umrühren ein. Die allmählich immer zäher werdende Masse wurde so fest,

dass sie sich pulverisieren liess; diese Reaktion, bei welcher ein inniges Gemenge von Kaliumsulfat und Aetzkalk entstand, vollzog sich bei einer Temperatur von 150 bis 200°. Dann wurde das erhaltene Gemenge bis zur hellen Rotglut im Platintiegel erhitzt, ohne dass Schmelzung eintrat. Erst bei intensiver Weissglut konnten geringe Mengen des gepulverten Körpers geschmolzen werden. Demnach scheint es, dass der Umwandlungspunkt des Systems K_2SO_4 und $Ca(OH)_2$ praktisch unerreichbar sein dürfte; insbesondere verliert er bei Weissglut von seiner praktischen Bedeutung, weil in so hoher Temperatur die zu erhaltende Schmelze gewiss nicht reines Kali sein wird, sondern zugleich Sulfat, vielleicht auch mehr oder weniger Kalk enthalten wird.

VI. Folgerungen für die technische Verwertbarkeit der Reaktion $Ca(OH)_2 + SO_4'' = CaSO_4 + 2\,OH'$.

Vorstehende Untersuchungen lehren die Bedingung kennen, die man innehalten muss, um mit optimaler Ausbeute aus Kalk und den Alkalisulfaten Kali- oder Natronlauge herzustellen. Fast alle Autoren, welche in früherer Zeit dieses Thema bearbeitet haben[1]) nehmen ohne weiteres an, dass Erhitzen den Fortschritt der Reaktion begünstigen würde, suchten also gerade in der dem Erfolge entgegengesetzten Richtung. Allerdings findet oberhalb 70° eine Verschiebung des Gleichgewichtes im Sinne der Kaustifikation statt. Dieselbe stellt sich aber jetzt als ganz unbedeutend heraus. Dagegen finden wir, dass

1) Vergl. Abschnitt 1.

bei der möglichst tiefsten Temperatur, bei 0^0 C., die Ausbeuten verhältnismässig gross werden, so dass die Darstellung von Aetzalkalien aus den Sulfaten bei Einhaltung tiefer Arbeitstemperatur wirtschaftlich immerhin möglich erscheint[1]).

Zunächst möchte scheinen, dass die ganz verdünnten (0,1 n.) Lösungen zum Vollzug der Umsetzung am vorteilhaftesten seien. Wir haben in 0,1 n. Lösung bei 0^0 C. Gleichgewicht mit 0,065 n. Hydroxyd, gewinnen also scheinbar eine Ausbeute von 65 % der theoretischen. Gleichzeitig ist aber die Lösung noch 0,034 n. an Calcium[2]), und es fragt sich, ob bei der Konzentrierung der von den Bodenkörpern getrennten Lauge jener Calciumgehalt als Gips ausfallen wird. Dies ist aber im allgemeinen nicht der Fall. Die Bahn, auf der die Konzentration der von ihren Bodenkörpern abfiltrierten Lauge bei isothermer Einengung stattfindet, lässt sich in jedem Fall graphisch leicht übersehen. Wir tragen im $OH - SO_4$-Feld (vergl. Fig. 4) die zu jedem Isothermenpunkt gehörige Ca-Konzentration in Aequivalenten auf der Ordinate ab und legen durch die zueinander gehörenden Punktpaare Gerade. In Fig. 4 sind drei derartige Gerade gezeichnet.

---

1) D. R.-P. a.

2) Aus Tabelle 7 a, Spalte 1, zu entnehmen. Die Rechnung mit dem Löslichkeitsprodukt ergibt:

$$[Ca][OH]^2 = \left(\frac{1,4}{56}\right) \cdot \left(\frac{1,4}{28}\right)^2 = 4 \cdot 0,025^3.$$

$$x \cdot 0,06^2 = 4 \cdot 25^3 \cdot 10^{-9}.$$

$$x = \frac{25^3}{9} \cdot 10^{-5} = 0,017 \text{ Mol pro Liter.}$$

Die erste derselben durchkreuzt zunächst das Gipsfeld von A bis A', um dort ins Kalkfeld überzutreten. Dies bedeutet, dass bei der Ein-

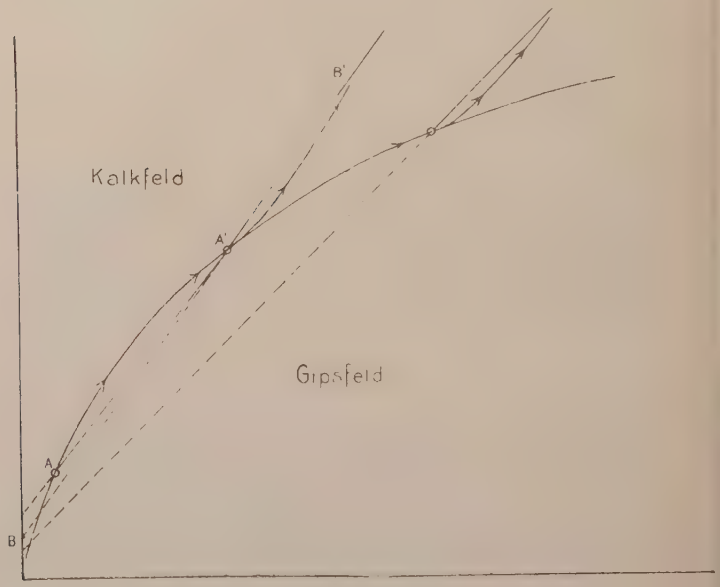


Fig. 4.

engung von A bis A' Gips ausfällt. Da aber zugleich die Reaktion

$$Ca\,SO_4 + 2\,OH' \longrightarrow Ca(OH)_2 + SO_4''$$

stattfindet, so muss gleichzeitig auch Kalk ausfallen, d. h. man bleibt von A bis A' auf der Isotherme. Dort tritt Erschöpfung an Gips ein; man dringt in das Kalkfeld ein und durchquert es auf einer Kurve, welche, bei A' beginnend, sich der Geraden $B\,A'\,B'$ asymptotisch annähert.

Der Weg endet schliesslich in die Sättigungskurve für Kaliumsulfat ein.

Auf die faktischen Verhältnisse angewandt, überzeugt man sich danach leicht, dass es für den Enderfolg gleichgültig ist, ob man die Umsetzung in 0,1 oder 0,2 n. Lösung vornimmt. In der letzteren Lösung hat man beim Gleichgewicht 0,095 n. OH und 0,12 n. SO_4 und — wie die Rechnung mit dem Löslichkeitsprodukt zeigt — 0,016 n. Ca. Rechnet man, dass diese beim Einengen sämtlich als Kalk herausgehen, was vom wirklichen Verhalten nur sehr wenig abweichen kann, so bekommt man das Ausbeuteverhältnis:

4 Aequivalent OH : 6 Aequivalent SO_4.

Dieselbe Ausbeute ist nun aber auch zu erhalten, wie ein Blick auf die 0^0-Isotherme, Fig. 3, lehrt, wenn man die Lösung während der Umsetzung gesättigt an Kaliumsulfat erhält. Zwar vermehrt sich dann die Zahl der Operationen um eine, indem der abfiltrierte Syngenit mit Wasser wieder zersetzt werden muss und darauf vom ausgeschiedenen Gips zu trennen ist. Dadurch erspart man sich jedoch den längsten Teil des Konzentrationsweges.

Die Ausführung der Konzentration möchte im vorliegenden Fall zweckmässig durch Ausfrieren geschehen, da Kaliumhydroxyd in Wasser bis über 50 Gewichtsprozent löslich ist. Eine leichte Rechnung zeigt, dass, um aus der Lauge von 0^0 C. 1 kg Eis auszufrieren, bei Annahme einer Kältemaschine, deren Abwasser $+ 10^0$ C. hat, an Arbeit nötig ist:

$$A = 80 \cdot \frac{10}{273} \sim 3 \text{ cal.}$$

Treibt man die Konzentration bis zum Gefrierpunkt — 25 ° C., so wäre dort für das letzte Kilogramm Eis aufzuwenden:

$$A = (80 + 25^{1})) \frac{283 - 248}{273} = 13{,}5 \text{ cal},$$

während zur Verdampfung 537 cal erforderlich sind; diese allerdings in Gestalt von Wärme, jene von mechanischer Arbeit.

Eine prinzipielle Schwierigkeit für die Ausführung der Frier-Operation könnte dadurch entstehen, dass die konzentrierten Kalilaugen in der Nähe ihrer Gefrierpunkte zähe würden. Doch ist dies nicht der Fall, wie einige Versuche zeigten, die angestellt wurden, um das zu prüfen und um etwas über die Lage der Gefrierpunkte zu erfahren. Es ergaben sich dabei die folgenden, in Tabelle 14 verzeichneten Gefrierpunkte.

Tabelle 14.

Gramm KOH in 100 ccm Lösung	Grad C.
2,5	— 1,22
5,0	— 2,69
10,0	— 5,72
15,0	— 10,13
20,0	— 16,0
25,0	— 21,3

Da der kryohydratische Punkt des Kaliumsulfates bei — 2,6 ° liegt, so wird, wie einige Konzentrationsversuche nach diesem Verfahren auch zeigten, von dieser Temperatur an (streng

1) Die zur Abkühlung von 0 ° bis — 25 ° der Lösung zu entziehende Wärmemenge (die spezifische Wärme der Lösung gleich der des Wassers gesetzt).

genommen, etwas tiefer) beim Ausfrieren der Laugen neben Eis zugleich Kaliumsulfat ausfallen. Jenes schwimmt auf der Lösung, während dieses am Boden liegt. In konzentrierten Aetzkalilaugen ist Kaliumsulfat sehr wenig löslich. In 25prozentiger Kalilauge (Volumprozent) sind gelöst in 100 ccm

bei 12° C.: 0,050 g K_2SO_4,
„ 0° C.: 0,038 „ K_2SO_4.

Ersteres sind etwa 2% vom KOH-Gehalt.

Sonach darf man die Durchführung der Konzentration von sulfathaltigen Aetzkalilaugen durch Kälte als möglich betrachten, und da dann einerseits der Konzentrationsprozess der Theorie nach sehr ökonomisch geleitet werden kann, während anderseits der Kaustifizierungsprozess selbst unter den neu ermittelten Bedingungen (mit Syngenit als Bodenkörper) mit einer Ausbeute von 40% arbeitet, so tritt damit dieses von Alters her durch Versuche umworbene Verfahren in ein neues und vielleicht hoffnungsvolles Stadium.

VII. Zusammenfassung.

1. Es wird die Löslichkeit des Calciumhydroxyds bei 120, 150 und 190° bestimmt.

2. Es werden die Isothermen der Gleichgewichte der Reaktionen:

$$Ca(OH_2) + K_2SO_4 = CaSO_4 + 2KOH,$$
$$Ca(OH)_2 + 2K_2SO_4 = CaK_2(SO_4)_2 + 2KOH$$

für die Temperaturen 0, 20, 70, 150 und 190° bestimmt.

3. Es wird die Technik der Kaustifizierung des Kaliumsulfates erörtert.

Diese Arbeit wurde im Jahre 1904 im anorganischen Laboratorium der Königl. Technischen Hochschule zu München unter Leitung des Herrn Privatdozenten Emil Baur ausgeführt. Ihm sowohl, wie dem Leiter des Institutes, Herrn Professor W. Muthmann, bin ich zu grossem Dank verpflichtet.